

МИНОБРНАУКИ РОССИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
**«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ
Н.Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО»**

Кафедра материаловедения, технологии
и управления качеством

**ИССЛЕДОВАНИЕ ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ СВОЙСТВ ГАЗОВОГО
СЕНСОРА НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ОЛОВА К ПАРАМ
ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ**

АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ

студента 4 курса 421 группы
направления 22.03.01 «Материаловедение и технологии материалов»
факультета нано- и биомедицинских технологий

Шикунова Дмитрия Алексеевича

Научный руководитель
профессор, д.т.н., доцент

должность, уч. степень, уч. звание

подпись, дата

В.В. Симаков

инициалы, фамилия

Зав. кафедрой
д.ф.-м.н., профессор

должность, уч. степень, уч. звание

подпись, дата

С.Б. Вениг

инициалы, фамилия

Саратов 2019

Введение. В современном приборостроении большой интерес вызывают металлооксидные материалы. Большая ширина запрещенной зоны и большие значения диэлектрической проницаемости делают их востребованными при разработке многих устройств, таких как полноцветные экраны, отражающие покрытия, конденсаторные структуры, газовых сенсоры и многие другие. Металлооксидные полупроводники широко исследуются и используются в качестве материалов для газовых сенсоров, которые находят применение для определения наличия в среде различных посторонних примесей, например, угарный газ, оксиды азота, сернистые газы [1]. Подобные сенсоры обладают низкой стоимостью и энергопотреблением, компактностью, благодаря чему могут формироваться методами интегральной технологии.

Наиболее практичными на сегодняшний день и перспективными материалами для чувствительных слоёв газовых сенсоров являются оксиды металлов. Ярким примером служит диоксид олова (SnO_2). Датчики на его основе обладают низкой себестоимостью, имеют малые размеры и достаточно высокую чувствительность. Главным их недостатком является необходимость нагрева до температур 300-500°C и выше для определения десорбции газов и газовой чувствительности, что ограничивает их использование, например, для контроля горючих и взрывоопасных газов, а также в интегральных схемах, работающих в диапазоне комнатных температур.

При определении реакции сенсора на воздействие газовых проб с различной концентрацией могут быть использованы разные режимы работы сенсора, что может позволить найти оптимальный режим для максимальной чувствительности сенсора на пары органических веществ. В то же время может часто ставиться задача определения не только сорта анализируемого газа, но и его концентрации в окружающей среде.

В настоящее время большинство газоаналитических систем являются мультисенсорными системами [2], т.е. включают в себя целый ряд сенсоров, функционирующих при разных режимах работы. В большинстве случаев это подразумевает отдельные газоаналитические блоки, которые имеют довольно

крупные размеры (относительно одного сенсора), устанавливаются и функционируют независимо (как отдельные устройства).

Целью работы является исследование чувствительности газового датчика к парам органических веществ (ацетона, пропанола и аммиака) при разных режимах его работы.

Для достижения данной цели в ходе работы решались следующие задачи:

1) Рассмотреть механизмы газочувствительности полупроводниковых плёнок и ключевые особенности влияния адсорбции газов на проводимость полупроводниковых плёнок диоксида олова.

2) Исследовать изменение проводимости сенсора на основе диоксида олова при напуске паров органических веществ (ацетона, пропанола и аммиака) с различной концентрации в воздухе.

3) Проанализировать влияние концентрации паров органических веществ на газочувствительность сенсора к парам анализируемых органических веществ при различных режимах работы сенсора.

4) С помощью метода главных компонент изучить возможность распознавания паров органических веществ при различных режимах работы газового сенсора.

В работе проведены исследования газочувствительных свойств газового сенсора на основе тонких плёнок диоксида олова, в ходе которых обнаружена и проанализирована чувствительность к парам органических веществ, в частности пропанола, ацетона и аммиака при разных температурных режимах работы нагревателя сенсора.

Достоверность результатов проведённых исследований подтверждается достаточным объёмом экспериментальных данных, их статистической обработкой, а также литературными данными.

Выпускная квалификационная работа состоит из введения, литературного обзора, экспериментальных исследований, раздела статистических анализов, общих выводов, списка используемых источников. Работа изложена на 87

страницах машинописного текста и включает 65 рисунков, 9 таблиц, список использованных источников, содержащий 52 наименования.

Основное содержание работы

Во введении изложена актуальность темы работы, сформулированы цели и задачи исследования.

Первая глава содержит анализ литературных данных о физико-химических основах работы газовых сенсоров и явлениях при адсорбции атомов и молекул на поверхность полупроводника, а также механизмах проводимости. Установлено, что в общем случае проводимость полупроводника n-типа увеличивается при взаимодействии с газом-восстановителем и уменьшается при взаимодействии с газом-окислителем. Отмечено, что температура оказывает существенное влияние на хемосорбцию, т.е. на заполнение адсорбционных центров $N_{ад}$ поверхности SnO_2 . На рисунке 1 показано, что для плёнок диоксида олова с повышением температуры поверхностная плотность частиц H_2O , O_2 , и OH – групп уменьшается. При температуре от $200^\circ C$ до $500^\circ C$ наблюдается увеличение заполнения центров адсорбции кислородом в атомарной форме [3]. Рост поверхностной плотности адсорбированных частиц кислорода предположительно объясняется тем, что между атомами кислорода и группами OH возникает «конкуренция» за центры адсорбции в рамках теории адсорбции Ленгмюра.

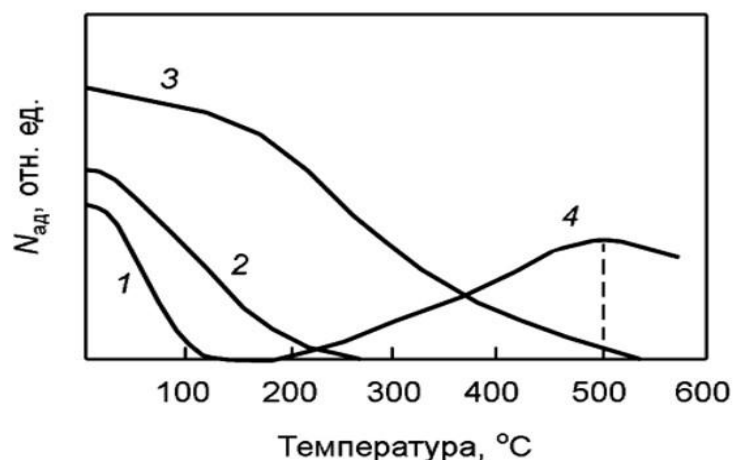


Рисунок 1 – Температурная зависимость $N_{ад}$ на поверхности SnO_2 для следующих частиц: 1 – H_2O , 2 – O_2 , 3 – OH , 4 – O

Во второй главе рассмотрено влияние кислорода на поверхностный потенциал SnO_2 . За счёт адсорбции частиц кислорода на поверхности возникают электронные поверхностные состояния (ПС) акцепторного типа, глубокие энергетические уровни которых располагаются в верхней половине запрещенной зоны. Наличием ПС, которые возникают за счёт собственных дефектов поверхности, в первом приближении можно пренебречь. Искривление энергетических зон вверх (рисунок 3) вызывается отрицательным зарядом иона кислорода на поверхности. При этом в приповерхностном слое формируется область пространственного заряда (ОПЗ), обеднённая основными носителями заряда – электронами. На рисунке 2 приняты следующие обозначения:

E – энергия электрона;

$e\phi_s$ – изгиб зон;

E_{t1} и E_{t2} – энергетические уровни акцепторных ПС, возникающих при хемосорбции молекул и атомов кислорода соответственно;

e – заряд электрона;

$e\phi_s$ – поверхностный потенциал;

d_0 – ширина ОПЗ.

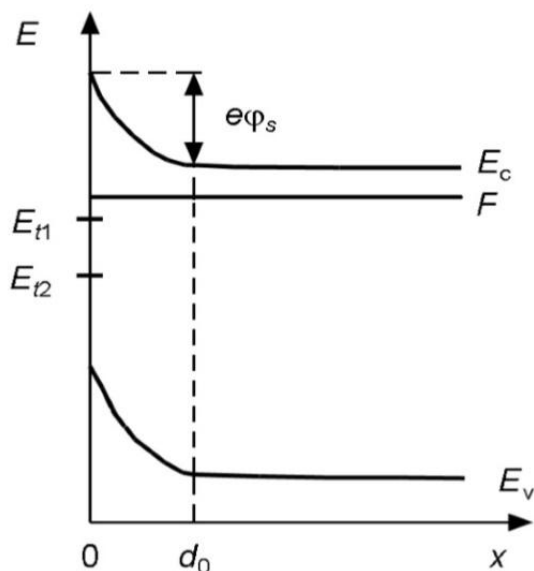


Рисунок 2 – Энергетическая диаграмма приповерхностной области металлооксидного полупроводника, где E_c и E_v – энергетические уровни дна зоны проводимости и потолка валентной зоны соответственно

Также представлен анализ влияния адсорбции кислорода на поверхность SnO₂ при различных параметрах зерен поликристаллического материала [4]. Был сделан вывод, что пространственный заряд участка поверхности, индуцированный адсорбированными ионами, вносит значимый вклад в проводимость слоёв SnO₂.

Таким образом, теоретический анализ адсорбции кислорода на поверхности SnO₂ является точным приближением для описания электронных свойств поверхностных и приповерхностных областей тонких эпитаксиальных слоёв (рабочих слоёв датчиков), для которых ширина обеднённого слоя сравнима или меньше, чем толщина слоя.

В третьей главе рассмотрены факторы, влияющие на чувствительность газовых сенсоров.

Анализ научно-технических результатов исследований показал, что газочувствительный процесс тесно связан с поверхностными химическими реакциями, поэтому чувствительность металлооксидных сенсоров будет изменяться в зависимости от факторов, влияющих на поверхностные реакции, таких как специфические добавки, поверхностная модификация и микроструктура чувствительных слоёв, температура и влажность. Также существует фактор предыстории газочувствительных слоёв сенсора.

Зачастую рассматриваются композиционные материалы, такие как SnO₂-ZnO, Fe₂O₃-ZnO, ZnO-CuO и т.д. Сенсоры на основе двух компонентов, смешанных вместе, могут быть более чувствительными. Однако, в работе [5] был сделан вывод, что не все датчики на основе составных материалов будут иметь лучшие характеристики, чем отдельные компоненты. Только когда каталитическое действие компонентов дополняет друг друга, чувствительность газовых сенсоров может быть повышена.

Влажность окружающей среды является важным фактором, влияющим на чувствительность металлооксидных газовых датчиков. Длительное воздействие влажной среды приводит к постепенному образованию химически стабильных хемосорбированных ОН групп на поверхности [6], в результате чего

происходит прогрессирующее ухудшение чувствительности газовых сенсоров. Установлено, что предварительная температурная обработка уменьшает влияние предыстории на температурную зависимость проводимости [7]. Поверхностные гидроксильные группы начинают десорбироваться при температуре около 400°C и гидроксильные ионы могут быть удалены путём нагрева до температур выше 400°C.

В четвёртой главе приведены результаты исследований чувствительности датчика при различных концентрациях органических веществ (пропанола, ацетона и аммиака). Исследование проводилось при рабочих напряжениях сенсора в диапазоне от 4 до 7 В. На рисунках 3-5 приведены полученные концентрационные зависимости газочувствительности сенсора к содержанию паров исследуемых органических веществ при разных рабочих напряжениях сенсора.

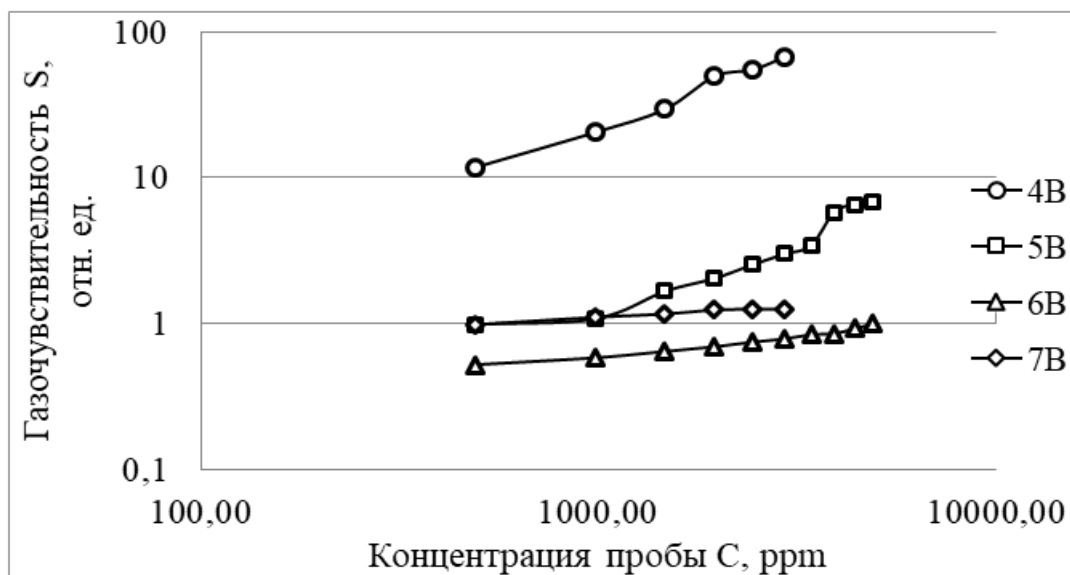


Рисунок 3 – Концентрационные зависимости газочувствительности к содержанию паров пропанола в воздухе при разных рабочих напряжениях сенсора

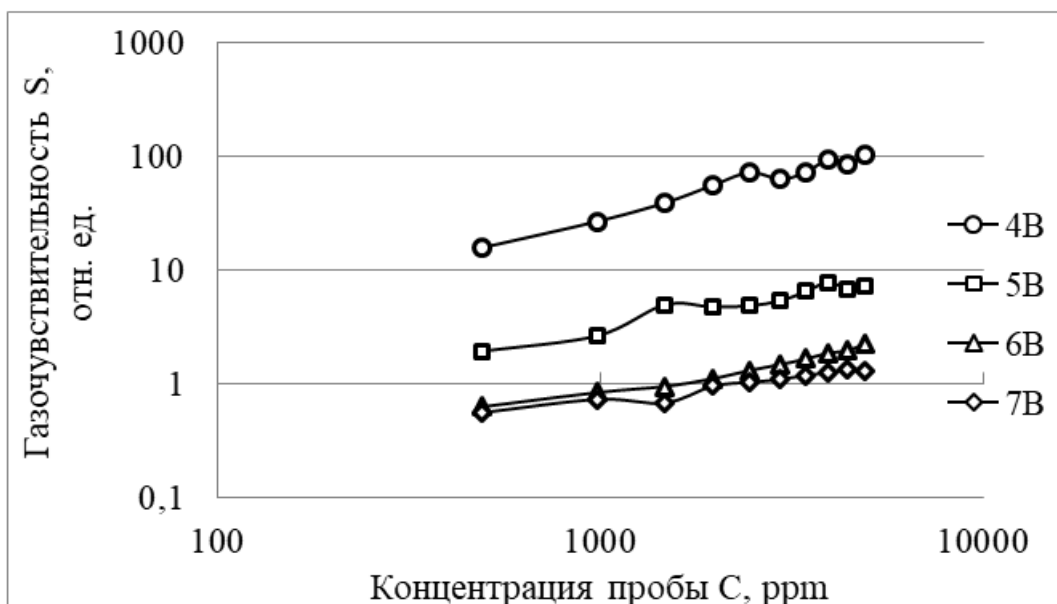


Рисунок 5 – Концентрационные зависимости газочувствительности к содержанию паров ацетона в воздухе при разных рабочих напряжениях сенсора

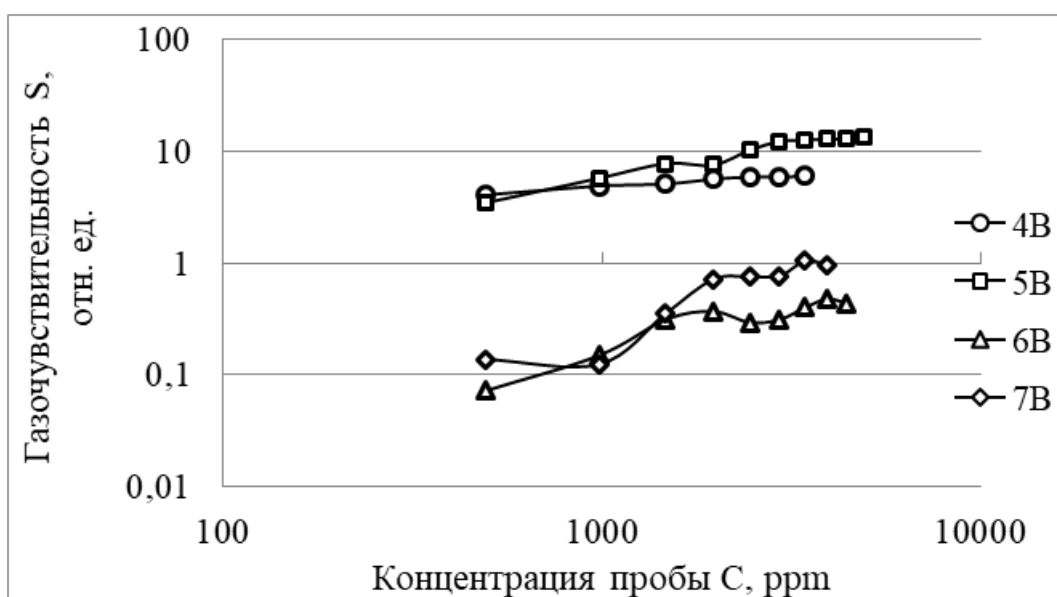


Рисунок 6 – Концентрационные зависимости газочувствительности к содержанию паров аммиака в воздухе при разных рабочих напряжениях сенсора

Из рисунков видно, что при разных рабочих напряжениях сенсора зависимости газочувствительности к парам пропанола, ацетона и аммиака отличаются друг от друга. В случаях пропанола и ацетона наибольшие отличия чувствительности от остальных режимов наблюдаются при напряжении 4 В, а в

случае аммиака чувствительность при напряжениях в 4-5 В явно отличается от значений при 6-7 В.

Также проведён анализ полученных данных на основе теории Ленгмюра и уравнения Фрейндлиха. Анализ коэффициентов корреляции, т.е. достоверности аппроксимации, показал, что модель адсорбции Фрейндлиха является более точной с точки зрения взаимодействия рабочей поверхности сенсора с парами исследуемых веществ, т.к. коэффициенты корреляции по Фрейндлиху в большинстве случаев превышают коэффициенты по Ленгмюру (рисунок 7).

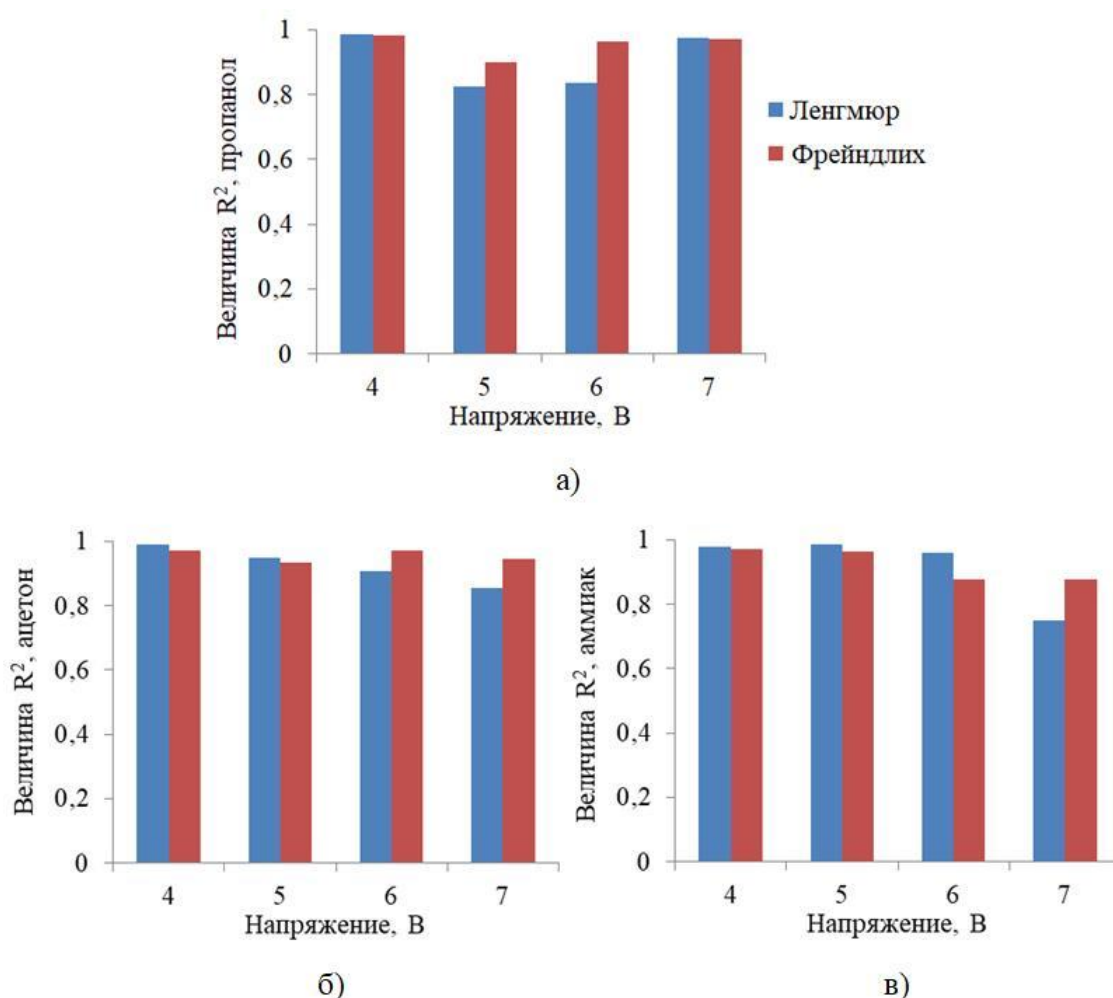


Рисунок 7 – Диаграммы величин достоверности аппроксимации R^2 по Фрейндлиху и Ленгмюру исследуемых зависимостей газочувствительности на пары а) пропанола б) ацетона в) аммиака

Таким образом, модель адсорбции Фрейндлиха является более точной с точки зрения взаимодействия рабочей поверхности сенсора с парами исследуемых веществ.

Также был проведён анализ в области низких концентраций. Результаты анализа так же показали, что модель адсорбции с точки зрения уравнения Фрейндлиха является более точной.

В пятой главе проведён анализ полученных экспериментальных данных с помощью метода главных компонент [8]. В качестве сигнала сенсора была выбрана проводимость активного слоя сенсора.

Для количественной оценки распознавательной способности сенсорных систем использовалось расстояние Евклида-Махаланобиса (1):

$$\frac{\|x - \mu\|_S}{\sqrt{\lambda}} \quad (1)$$

где x и μ – вектора сигналов сенсоров на воздействие газовой пробы, относящихся к разным классам;

μ – среднее выборочное классов;

$S = (C_x + E)(C_y + E)$, C_x и C_y – ковариационные матрицы;

E – единичная матрица.

На данном этапе также было рассмотрено влияние влажности воздуха. На рисунке 8 представлены проекции данных сигналов сенсора на подпространство главных компонент при различных рабочих напряжениях для всех анализируемых газовых проб.

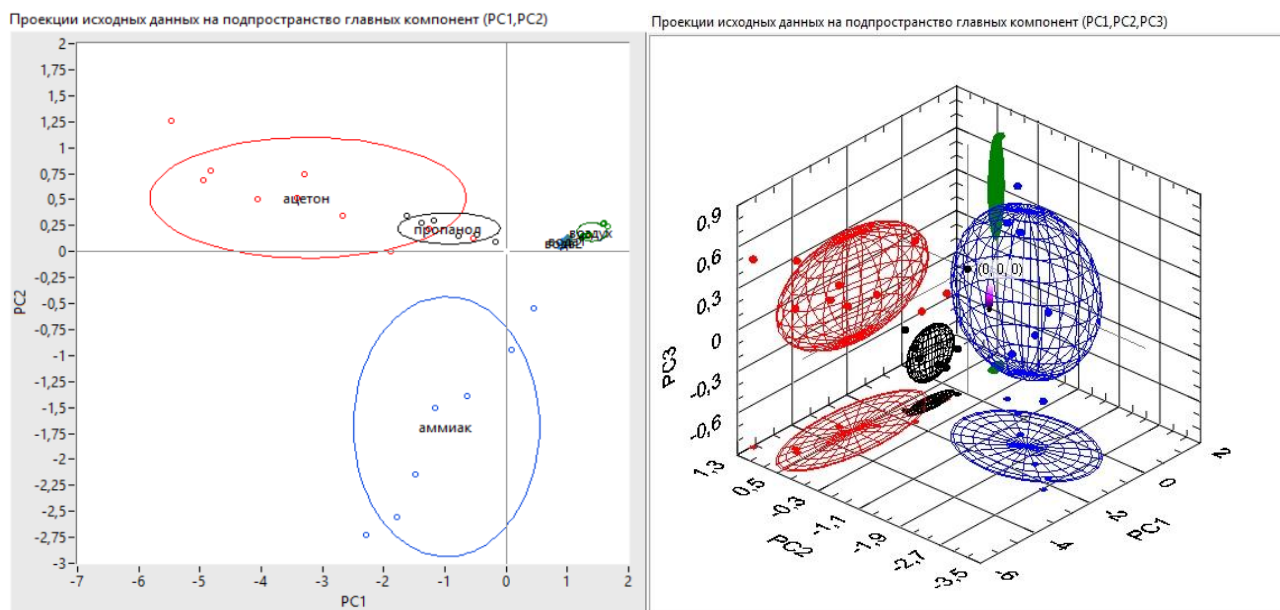


Рисунок 8 – Проекция данных проводимостей сенсора на подпространство главных компонент (PC1, PC2) и (PC1, PC2, PC3)

Из рисунка следует, что проекции классов данных аммиака существенно отличаются от остальных, в то время как классы данных ацетона и пропанола хоть и находятся в относительной близости, но всё же достаточно отличаются друг от друга. Анализ полученных данных проводимости в области низких концентраций так же показал достаточно высокое отличие проекций классов различных газовых проб. Была проведена классификация по методу k-ближайших соседей и методу эллипсоидов (рисунок 9).

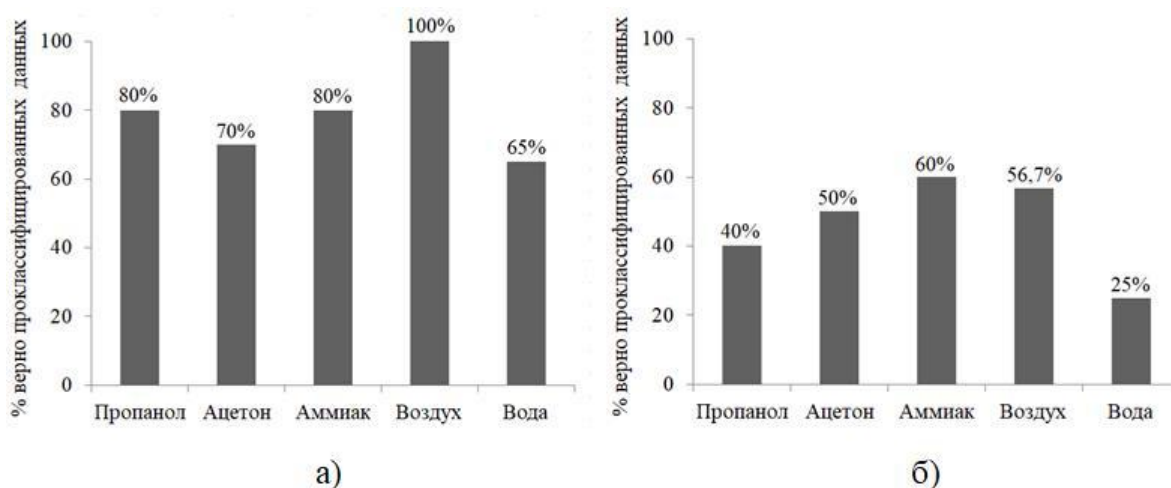


Рисунок 9 – Классификация данных по методам а) k-ближайших соседей б) эллипсоидов

Сравнительный анализ показал, что при помощи метода k-ближайших соседей может быть проклассифицировано больше данных классов анализируемых газов проб (от 70% до 100%), чем методом эллипсоида (от 40% до 60%). Следовательно, метод k-ближайших соседей более эффективен при распознавании паровоздушных газовых смесей, чем метода эллипсоидов.

На основании правила Кайзера [9] был проведён отбор компонент по их значимости. Учитывая относительный вклад каждой компоненты, устанавливалось количество значимых компонент. По итогам анализа был сделан вывод, что без учёта влажности воздуха достаточно трёх режимов работы сенсора, а в случае учёта влажности распознавание улучшается до двух режимов.

Заключение. В данной работе были рассмотрены физико-химические принципы работы полупроводниковых газовых сенсоров, а также факторы, влияющие на их чувствительность.

Экспериментально установлено, что чувствительность сенсора на пары органических веществ при различных режимах его работы достаточно сильно отличается друг от друга. Наибольшая чувствительность наблюдалась при рабочих напряжениях сенсора порядка 4 В. В ходе анализа полученных данных установлено, что модель адсорбции Фрейндлиха с точки зрения взаимодействия рабочей поверхности сенсора с парами исследуемых веществ является более точной, чем модель адсорбции Ленгмюра.

С помощью метода главных компонент была показана возможность распознавания паров исследуемых органических веществ при разных рабочих напряжениях сенсора во всём исследованном диапазоне концентраций анализируемых проб. Установлено, что с повышением содержания паров воды (влажности) распознавательная способность газового сенсора увеличивается. Если не учитывать влажность воздуха, то достаточно трёх режимах работы сенсора; в том случае, когда влажность воздуха повышается и учитывается в ходе обработки данных, распознавание улучшается до двух режимов.

Список использованных источников

- 1 Мясников, И. А. Полупроводниковые сенсоры в физико-химических исследованиях / И. А. Мясников, В. Я. Сухарев, Л. Ю. Куприянов, С. А. Завьялов. – М. : Наука, 1991. - 327 с.
- 2 Кечкина, Н. И. Газоаналитические системы на основе твердотельных сенсоров / Н. И. Кечкина, И. Л. Зубков // ДПИ НГТУ им. Р. Е. Алексеева : Инженерный вестник Дона. - 2017. - № 2. - С. 45-55.
- 3 Гаман, В. И. Физика полупроводниковых газовых сенсоров: монография / В. И. Гаман. – Томск : Изд-во НТЛ, 2012. - 112 с.
- 4 Izydorczyk, W. Numerical analysis of an influence of oxygen adsorption on a SnO₂ surface on the electronic parameters of the induced depletion layer / W. Izydorczyk / Phys. Status Solidi B. - 2011. - № 3. - P. 694-699.
- 5 Chen, Y. Synthesis and enhanced ethanol sensing characteristics of α -Fe₂O₃/SnO₂ core-shell nanorods / Y. Chen, C. Zhu, L. Wang, P. Gao, M. Cao, X. Shi / Nanotechnology. Heteronanostructures. Sens. Actuat. B. - 2009. - V. 140, - P. 185-189.
- 6 Traversa, E. Ceramic Sensors for Humidity Detection: The State-of-the-art and Future Developments / E. Traversa // Sens. Actuat. B. - 1995. - V. 23. - P. 135-156.
- 7 Синёв, И. В. Температурная зависимость сопротивления тонкоплёночных резисторов на основе диоксида олова: дис. ... канд. ф.-м. наук: 05.27.01: защищена 23.10.14; науч. рук. В. В. Кисин. - 209 с.
- 8 Амелькин, С. А. Обобщённое расстояние Евклида Махаланобиса и его свойства / С. А. Амелькин, А. В. Захаров, В. М. Хачумов // ФИЦ ИУ РАН : Информационные технологии и вычислительные системы. - 2006. - №4. - С. 40-44.
- 9 Поляк, Б. Т. Метод главных компонент: робастные версии / Б. Т. Поляк, М. В. Хлебников / Автоматика и телемеханика. - 2017. - № 3. - С. 130-148.